PAT-NO:

JP02000260565A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 2000260565 A

TITLE:

ORGANIC EL ELEMENT

PUBN-DATE:

September 22, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKAHASHI, HISAMITSU

N/A

IIIZUMI, YASUHIRO

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUTABA CORP

N/A

APPL-NO:

JP11057217

APPL-DATE:

March 4, 1999

INT-CL (IPC):

H05B033/14, C09K011/06 , H05B033/22 ,

C07D487/16

#### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain luminescence with high brightness and high efficiency by having an organic layer contain a compound having special structure.

SOLUTION: An EL element has an organic layer placed between a pair of electrodes whose at least one is transparent. The organic layer contains a compound represented by formula. In the formula, R1-R22 independently show a hydrogen atom, a halogen atom, an hydroxyl group, a mercapto group, a cyano group, an amino group, a nitro group, a substituted or

non-substituted alkyl group, a substituted or non-substituted alkoxy group, a substituted or non-substituted alkyl thio group, a substituted or non-substituted N-monoalkyl amino group, a substituted or non-substituted N,N-dialkyl amino group, a substituted or non-substituted aryl group, a substituted or non-substituted aryl oxy group, a substituted or non-substituted aryl thio group, and a substituted or non-substituted heterocyclic group. bonding adjacent substituted groups, a substituted or non-substituted aromatic substituted or non-substituted heterocycle may be formed also.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

# (19)日本国特許庁(J P)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公閱番号 特開2000-260565 (P2000-260565A)

(43)公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(51) Int.CL7	談別記号 .	ΡI	デーマコート*(参考)
H05B 33/14		HO5B 33/14	B 3K007
C09K 11/06	6 5 0	CO9K 11/06	650 4C050
H05B 33/22	•	H 0 5 B 33/22	D
// CO7D 487/16		C 0 7 D 487/16	

# 審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 11 頁)

(21)出願番号	<b>特膜平11-57217</b>	(71)出顧人	000201814 双粟電子工業株式会社
(nn) Hiss II	平成11年3月4日(1999.3.4)		千葉県茂原市大芝629
(22)出願日	一种11年3月4日(133.3.3)	(72)発明者	
			千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
			会社内
		(72) 発明者	飯泉 安広
			千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
•		•	会社内
	·	(74)代理人	100067323
	·		弁理士 西村 教光 (外1名)

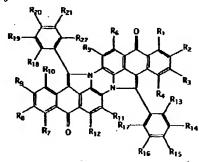
## 最終頁に続く

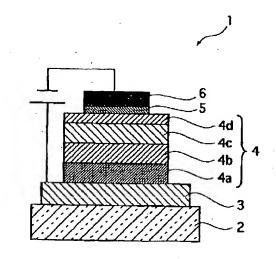
# (54)【発明の名称】 有機EL素子

### (57)【要約】 (修正有)

【課題】 有機層にドープしても水素結合による凝集等の不都合を起さず、またホール輸送層材料に用いても銅フタロシアニンと比較して可視光域での透過率が良く、高輝度・高効率な発光を得る。

【解決手段】 少なくとも一方が透明である一対の電極 間に有機化合物からなる有機層が積層された有機E L素 子において、下記化学式で示される化合物を有機層に含 有する。





#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である一対の電極 間に有機化合物からなる有機層が積層された有機EL素 子において、

下記化学式 (化1) で示される化合物を前記有機層に含 有することを特徴とする有機EL素子。

$$R_{19}$$
 $R_{19}$ 
 $R_{10}$ 
 $R_{22}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{13}$ 

(式中、R1 ~R22はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルキオ基、置換もしくは無置換のNーモノアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のN・Nージアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオオ基、置換もしくは無置換の複素環基を示す。ただし、さらに隣接した置換基同士で結合して置換30もしくは無置換の芳香族環または置換もしくは無置換の\*

\* 複素環を形成してもよい。)

【請求項2】 前記一対の電極のうちの陰極と前記有機 層の発光層との間に有機化合物からなる電子輸送層が配 されたことを特徴とする有機EL業子。

【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一方が 透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が 積層された有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、 10 有機EL素子という)に関する。

#### [0002]

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極の間に挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子およびホール(正孔)を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、この励起子が失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して表示を行う表示素子である。

【0003】図3は前記有機EL素子の基本構成を示す図である。この有機EL素子21は、基板22上の陽極(アノード)23にITO(Indium Tin Oxide)を使用し、ホール輸送層24に下記化学式(化2)の構造式で示すDiamineを使用し、有機発光層25に下記化学式(化3)の構造式で示すトリス(8ーキノリノラト)アルミニウム(III)(Alq3)を使用し、陰極(カソード)26にマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは50nm程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。この有機EL素子21に直流10Vを加えると1000cd/m²程度の緑色の発光が得られる。この発光はITOの陽極23側から取り出す。

[0004]

20

【化2】

※ ※ (化3)

[0005]

20

【0006】下記化学式(化4)は車の塗装材料として 10\* 有名な高級赤色顔料であるキナクリドンの構造式を示している。このキナクリドンを有機EL素子の発光層のAlq3に1mo1%以下でドーピングすることにより、高効率191m/W、高輝度10万cd/m²が得られたとの報告もなされている。

[0007]

【化4】

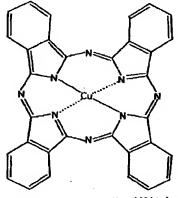
[0008]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、キナクリドンをドープした有機EL素子は、ドープしない場合に比べて寿命が悪化するという問題があり、色純度や耐久性の点において改善すべき所があった。これは、キナクリドン分子のイミノ基とカルボニル基が他のキナクリドン分子と水素結合することで有機EL素子の動作中に 30 膜の凝集を起こしやすいからであり、またキナクリドン分子が上記の理由で多量体を形成して発光しなくなるからであると考えられる。

【0009】ところで、有機EL素子の信頼性の向上を図るべく、下記化学式(5)の構造式で示される銅フタロシアニン(CuPc)をホール注入層として用いた有機EL素子も知られている。

[0010]

【化5】



【0011】しかしながら、ホール注入材料として銅フタロシアニンを使用した場合、銅フタロシアニンはその 蒸着膜に青い体色があるため、EL発光スペクトルの黄色から赤色の部分の吸収が大きく、外部量子収率が低く なる。また、銅フタロシアニンは、遊離した銅イオンが 有機EL素子中を動くため、リーク電流等を生じ易いという問題があった。

【0012】そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、有機層にドープしても水素結合による凝集等の不都合を起こすことなく、またホール輸送層材料に用いても銅フタロシアニンと比較して可視光域での透過率が良く、高輝度・高効率な発光が得られる有機EL素子を提供することを目的としている。

[0013]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機E上素子において、前記化学式(化1)で示される化40 合物を前記有機層に含有することを特徴とする。

【0014】請求項2の発明は、請求項1の有機EL素 子において、前記一対の電極のうちの陰極と前記有機層 の発光層との間に有機化合物からなる電子輸送層が配さ れたことを特徴とする。

[0015]

【発明の実施の形態】図1は本発明による有機EL素子の構造を示す図である。

【0016】図1に示すように、有機EL素子1は、絶 緑性および透光性を有するガラス等の基板2の上に陽極 50 (アノード) 3としてのITOが成膜されている。陽極

3の上には有機層4が成膜されている。

【0017】有機層4は、陽極3の上に成脱されるホール注入層4a、ホール注入層4aの上に成脱されるホール輸送層4b、ホール輸送層4bの上に成脱される発光層4c、発光層4cの上に成膜される電子輸送層4dから構成される。

【0018】ホール注入層4aは、前記化学式(化5)の構造式で示すCuPc(銅フタロシアニン)、又は前記化1で示す化合物からなり、陽極3の上に成股される。

【0019】なお、前記化1のR1 ~R22は、それぞれ 独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト 基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、置換もしくは無置 換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、 置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換 のN、Nージアルキルアミノ基、置換もしくは無置換 のN、Nージアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の アリール基、置換もしくは無置換の アリール基、置換もしくは無置換の アリールオキシ基、 置換もしくは無置換のアリールオキシ基、 置換の複素環基を示す。ただし、さらに隣接した置換基 20 同士で結合して置換もしくは無置換の芳香族環または置 換もしくは無置換の複素環を形成してもよい。

【0020】ホール輸送層4bは、下記化学式(化6) の構造式で示すα-NPD(N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン)からなり、ホール注入層4aの上に成膜される。

[0021]

【化6】

【0022】発光層4cは、下記化学式(化7)の構造 40式で示すホスト材料のDPVBiからなり、正孔輸送層4bの上に成膜される。DPVBiは、フォトルミネッセンスのピークが450nm前後にある。また、前記化1で示す化合物は、ドーパントとして用いる場合に前記DPVBiに添加される。

[0023]

【化7】

【0024】電子輸送層4dは、前記化学式(化3)の 10 構造式で示すAlq3からなり、発光層4cの上に成膜 される。

【0025】有機層4(電子輸送層4d)の上には、電子注入層5としてのLiFが成膜されている。電子注入層5の上には、陰極(カソード)6としての金属薄膜からなるAIが成膜されている。

[002.6]

【実施例】(実施例1)ガラスからなる基板2の上にITOをストライプ状にパターン形成(パターン幅2mm)して陽極3を形成し、このITO付き基板2をアセトン等で湿式洗浄して乾燥する。その後、ITO付き基板2を蒸着装置にセットし、チャンバー内を10<sup>-5</sup> to rrの真空にする。続いて、ITO付き基板2の陽極3の上にマスクを介して10mm² 角に20nmの膜厚でホール注入層4aとしてのCuPcを蒸着する。さらにCuPcの上に60nmの膜厚でホール輸送層4bとしてのα-NPDを蒸着する。そして、α-NPDの上に下記化学式(化8)で示す構造式からなる化合物とDPVBiを共蒸着する。

100271

0 【化8】

【0028】このとき、化合物(化8)はDPVBiに対して0.5mol%とする。そして、全体の膜厚が40nmからなる発光層4cとした。さらに発光層4cの上に電子輸送層4dとしてのAlq3を20nmの膜厚で蒸着する。その後、マスクを介して0.5nmの膜厚でストライブ状(パターン幅2mm)に電子注入層5としてのLiFを蒸着し、LiFの上に陰極6としてのAlを膜厚120nmで蒸着する。

【0029】上記実施例において、DPVBiに添加さ 50 れる化合物(化8)は以下のようにして合成される。

【0030】フラスコにインダンスレン(東京化成製) をジメチルスルホキシド (DMSO) と共に入れ、攪拌 溶解する。続いて、この溶液にナトリウムメトキシド (NaOMe)を加え、室温で30分間攪拌する。次 に、この混合溶液に塩化ベンジルを加えて80℃で1時 間混合攪拌する。反応終了後、溶液を氷水の中に投入す る。この水溶液中から反応生成物をトルエンで抽出す る。さらに、エバポレーターによりトルエンを除去、真 空乾燥して固形物を得る。この固形物をトルエンで再溶 解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離・精 10 製して目的の化合物(化8)が得られる。

【0031】このようにして得られる化合物(化8)の フォトルミネッセンスを図2に示す。 この図2におい て、実線は励起スペクトルを示し、破線は蛍光スペクト ルを示している。また、上記化合物 (化8)の同定は、 フーリエ変換赤外分光光度計 (「R)や核磁気共鳴分光 法(1H-NMR)および質量分析により行った。その 結果、上記化合物(化8)の分子量は587であった。 【0032】そして、上記のようにして完成された素子 の陽極3個にプラス、陰極6側にマイナスの直流電圧を 20 印加したところ、この素子から510 nmにピークを持 つELスペクトルが得られた。また、駆動寿命も改善さ nt.

【0033】(実施例2)ガラスからなる基板2の上に ITOをストライプ状にパターン形成(パターン幅2m m) して陽極3を形成し、このITO付き基板2をアセ トン等で湿式洗浄して乾燥する。その後、ITO付き基 板2を蒸着装置にセットし、チャンバー内を10-5to rrの真空にする。続いて、1TO付き基板2の陽極3 の上にマスクを介して10m m² 角にホール注入層4a 30 としてのCuPcを20nmの膜厚で蒸着する。さらに CuPcの上にホール輸送層4bとしてのα-NPDを 60nmの膜厚で蒸着する。そして、α-NPDの上に 下記化学式 (化9)で示す構造式からなる化合物とDP VBiを共蒸着する。

[0034]

【化9】

【0035】このとき、化合物 (化9) はDPVBiに 対して 0.5mo 1%とする。そして、全体の膜厚が4 Onmからなる発光層4cとした。さらに発光層4cの 50

上に電子輸送層4dとしてのAlg3 を20nmの膜厚 で蒸着する。その後、マスクを介して0.5nmの膜厚 でストライプ状 (パターン幅2mm) に電子注入層5と してのLiFを蒸着し、LiFの上に陰極6としてのA 1を膜厚120nmで蒸着する。

【0036】上記実施例において、DPVBiに添加さ れる化合物(化9)は以下のようにして合成される。 【0037】フラスコにインダンスレン(東京化成製) をジメチルスルホキシド (DMSO) と共に入れ、攪拌 溶解する。続いて、この溶液にナトリウムメトキシド (NaOMe)を加え、室温で30分間攪拌する。次 に、この混合溶液に1 - (クロロメチル) ナフタレンを 加えて80℃で1時間混合撹拌する。反応終了後、溶液 を氷水の中に投入する。この水溶液中から反応生成物を トルエンで抽出する。さらに、エバボレーターによりト ルエンを除去、真空乾燥して固形物を得る。この固形物 をトルエンで再溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラ フィーで分離・精製して目的の化合物(化9)が得られ

【0038】また、上記化合物(化9)の同定は、フー リエ変換赤外分光光度計(IR)や核磁気共鳴分光法 (1H-NMR) および質量分析により行った。その結 果、上記化合物(化9)の分子量は702であった。 【0039】そして、上記のようにして完成された素子 の陽極3側にプラス、陰極6側にマイナスの直流電圧を 印加したところ、この素子から510 nmにピークを持 つE Lスペクトルが得られた。また、駆動寿命も改善さ

【0040】 (実施例3) ガラスからなる基板2の上に ITOをストライプ状にパターン形成(パターン幅2m m) して陽極3を形成し、このITO付き基板2をアセ トン等で湿式洗浄して乾燥する。その後、「TO付き基 板2を蒸着装置にセットし、チャンバー内を10-5to rrの真空にする。続いて、ITO付き基板2の陽極3 の上にマスクを介して10mm² 角にホール注入層4a としての前記化合物(化8)を20 nmの膜厚で蒸着す る。さらに化合物 (化8) の層の上にホール輸送層4b としてのα-NPDを60nmの膜厚で蒸着する。そし て、α-NPDの上に発光層兼電子輸送層4c.4dと 40 してのA 1 q3 を50 nmの膜厚で蒸着する。その後、 マスクを介して0.5nmの膜厚でストライプ状(パタ ーン幅2mm)に電子注入層5としてのLiFを蒸着 し、LiFの上に陰極6としてのAlを膜厚120nm で蒸着する。

【0041】そして、上記のようにして完成された素子 の陽極3側にプラス、陰極6側にマイナスの直流電圧を 印加したところ、この素子から520nmにピークを持 つE しスペクトルが得られた.

【0042】ところで、上記実施例では、ホスト材料の DPVBiに化合物(化8又は化9)を発光材料として

10

Q

ドーピングした場合と、化合物(化8)をホール注入層とした場合について説明したが、前記化学式(化1)の具体的構造を示す下記の化合物(化10~化27)をホスト材料にドーピングしたり、ホール注入層として用いることもできる。

[0043]

【化10】

【0044】上記化合物(化10)を合成する場合には、フラスコに2、11ージメチルインダンスレンをジメチルスルホキシド(DMSO)と共に入れ、提择溶解する。続いて、この溶液にナトリウムメトキシド(Na 20 OMe)を加え、室温で30分間撹拌する。次に、この混合溶液に塩化ベンジンを加えて80℃で1時間混合投拌する。反応終了後、溶液を氷水の中に投入する。この水溶液中から反応生成物をトルエンで抽出する。さらに、エバボレーターによりトルエンを除去、真空乾燥して固形物を得る。この固形物をトルエンで再溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離・精製して目的の化合物(化10)が得られる。

【0045】また、上記化合物(化10)の同定は、フーリエ変換赤外分光光度計(IR)や核磁気共鳴分光法 30(1H-NMR)および質量分析により行った。その結果、上記化合物(化10)の分子量は630であった。 【0046】

【化1.1】

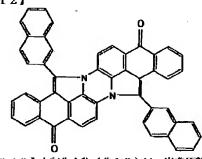
【0047】上記化合物 (化11) は、出発原料として

10

2, 11-ジメチルインダンスレンの代わりに、2, 1 1-ジフルオロインダンスレンを使用すること以外は化合物(化8)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化11)の分子量は638であった。

[0048]

【化12】



【0049】上記化合物(化12)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(クロロメチル)ナフタレンを使用すること以外は化合物 (化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化12)の分子量は702であった。

[0050]

【化13】

【0051】上記化合物(化13)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、1-(クロロメチル)ビフェニルを使用すること以外は化合物 (化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化13)の分子量は754であった。

【0052】

【化14】

【0053】上記化合物 (化14) は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(ク ロロメチル) ビフェニルを使用すること以外は化合物 (化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られ る。そして、上記化合物(化14)の分子量は754で あった。

[0054]

【化15】

【0055】上記化合物 (化15) は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、9-(ク 30 ロロメチル) アントラセンを使用すること以外は化合物 (化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られ \*

\*る。そして、上記化合物 (化15)の分子量は802で あった。

[0056]

【0057】上記化合物(化16)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、9-(ク ロロメチル)フェナンスレンを使用すること以外は化合 物 (化9) の合成方法と同様の合成方法によって得られ る、そして、上記化合物 (化16) の分子量は802で あった。

[0058] 【化17】

【0059】上記化合物(化17)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(ク ロロメチル) -9-ジメチルフルオレンを使用すること 以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によ※ ※って得られる。そして、上記化合物(化17)の分子量 は834であった。

[0060] 【化18】

14

【0061】上記化合物(化18)は、出発原料として 10\*られる。そして、上記化合物(化18)の分子量は81 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(ク 4であった。

ロロメチル)ジベンゾチオフェンを使用すること以外は

[0062]

化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得\*

【化19】

【0063】上記化合物(化19)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、3-(ク ロロメチル) -9-エチルカルバゾールを使用すること 以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によ※

※って得られる。そして、上記化合物(化19)の分子量 は836であった。

[0064]

【化20】

【0065】上記化合物(化20)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(ク ロロメチル)ジベンゾフランを使用すること以外は化合 40 物 (化9) の合成方法と同様の合成方法によって得られ る. そして、上記化合物(化20)の分子量は782で あった。

[0066]

【化21】

【0067】上記化合物(化21)は、出発原料として 50 1-(クロロメチル) ナフタレンの代わりに、2-(ク 10

ロロメチル)-1-フェニルベンズイミダゾールを使用すること以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化21)の分子量は834であった。

[0068]

【化22】

【0069】上記化合物(化22)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(クロロメチル)ベンズオキサゾールを使用すること以外は 化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化22)の分子量は68 20 4であった。

[0070]

【化23】

【0071】上記化合物(化23)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(クロロメチル)ベンゾチアゾールを使用すること以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化23)の分子量は716であった。

[0072]

【化24】

16

【0073】上記化合物(化24)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2 (クロロメチル)アントラキノンを使用すること以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化24)の分子量は862であった。

【0074】 【化25】

【0075】上記化合物(化25)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、2-(クロロメチル)チオフェンを使用すること以外は化合物 (化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化25)の分子量は614であった。

[0076]

40 【化26】

1.8

【0077】上記化合物(化26)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、1-(クロロメチル)ピレンを使用すること以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化26)の分子量は850であった。

[0078] [化27]

【0079】上記化合物(化27)は、出発原料として 1-(クロロメチル)ナフタレンの代わりに、3-(クロロメチル)-2(3H)-ベンゾチアゾールを使用す ること以外は化合物(化9)の合成方法と同様の合成方法によって得られる。そして、上記化合物(化27)の分子量は748であった。

【0080】このように、前記化学式(化1)の具体的 構造を示す化合物(化8~化27)の有機化合物を用い た有機E L素子によれば、ホスト材料に添加されるドー パントとして用いた場合、従来のキナクリドンのような 水素結合による凝集が無いため、素子寿命の改善が期待 できる。

10 【0081】また、上記化合物(化8~化27)は、蛍 光の量子収率が高いため、高輝度、高効率で、長期に渡 り良好な発光性能を持続する有機EL素子の作製が可能 である。

【0082】さらに、上記化合物(化8~化27)をホール輸送層材料として用いれば、銅フタロシアニンと比較して、可視光域での透過率が良いので、EL発光の取り出し効率が向上する。また、メタルフリーなため、有機EL素子のリーク電流が無くなる。

[0083]

20 【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の 有機Eし素子によれば、水素結合による凝集が起こりに くく、従来に比べて寿命の改善を図ることができる。ま た、銅フタロシアニンと比較した場合、可視光域での透 過率が良いので、EL発光の取り出し効率が向上し、ま た、メタルフリーなため、有機EL素子のリーク電流が 無くなる。

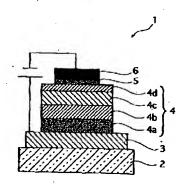
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による有機EL素子の構造を示す図 【図2】発光材料又はホール注入層材料として使用され

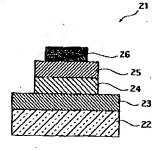
30 る化合物 (化8) のフォトルミネッセンスを示す図 【図3】従来の有機E L素子の構造を示す図 【符号の説明】

1…有機E L素子、2…基板、3…陽極、4…有機層、 4 a…ホール注入層、4 b…ホール輸送層、4 c…発光 層、4 d…電子輸送層、5…電子注入層、6…陰極。

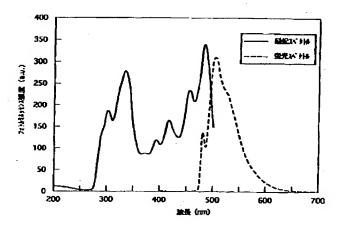
【図1】



【図3】







# フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 CA01 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01 FA03 4C050 AA02 AA07 BB04 CC04 DD02 EE02 FF02 FF05 GG02 GG03 IIII01 HI02 HH03 IIII04 JPO Machine translation

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

### **DETAILED DESCRIPTION**

# [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescent element (henceforth an organic EL device) to which the laminating of the organic layer which becomes inter-electrode [ of a pair at least with transparent one side ] from an organic compound was carried out. [0002]

[Description of the Prior Art] An organic EL device is a display device which displays using emission (fluorescence and phosphorescence) of the light at the time of having the structure whose thin film containing a fluorescence organic compound was pinched between cathode and an anode plate, making an exciton (exciton) generate by making an electron and a hole (electron hole) pour in and recombine with said thin film, and this exciton deactivating.

[0003] <u>Drawing 3</u> is drawing showing the basic configuration of said organic EL device. This organic EL device 21 is Diamine which uses ITO (Indium Tin Oxide) for the anode plate 23 on a substrate 22 (anode), and is shown in the hole transportation layer 24 with the structure expression of the following chemical formula (\*\* 2). It is used, tris (8-quinolinolato) aluminum (III) (Alq3) shown with the structure expression of the following chemical formula (\*\* 3) is used for the organic luminous layer 25, and the alloy of magnesium and silver is used for cathode (cathode) 26. The thickness of organic each class is about 50nm. Vacuum deposition is performing membrane formation of each class. When direct-current 10V are added to this organic EL device 21, they are 1000 cd/m2. Green luminescence of extent is obtained. This luminescence is taken out from the anode plate 23 side of ITO.

[0004]

[Formula 2]

[0005]

[Formula 3]

[0006] The following chemical formula (\*\* 4) shows the structure expression of Quinacridone which is high-class red pigments famous as a paint ingredient of a vehicle. It is this Quinacridone Alq3 of the luminous layer of an organic EL device By doping less than [1mol%], they are efficient 191 m/W and high brightness 100,000 cd/m2. The report that it was obtained is also made.

### [8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the organic EL device which doped Quinacridone had the problem that a life got worse compared with the case where it does not dope, and had the place which should be improved in the point of color purity or endurance. This is considered to be from a lifting or a cone about membranous condensation working [an organic EL device] in the imino group and carbonyl group of the Quinacridone molecule carrying out hydrogen bond to other Quinacridone molecules, and to be because for the Quinacridone molecule to form a polymer and to stop emitting light by the above-mentioned reason.

[0009] By the way, the organic EL device using the copper phthalocyanine (CuPc) shown with the structure expression of the following chemical formula (5) as a hole impregnation layer is also known in order to aim at improvement in the dependability of an organic EL device.

[0010]

### [Formula 5]

[0011] However, when a copper phthalocyanine is used as a hole impregnation ingredient, since a copper phthalocyanine has the blue color of the body in the vacuum evaporation film, absorption of the part of the yellow of EL emission spectrum to red is large, and an external quantum yield becomes low. Moreover, the copper phthalocyanine had the problem of being easy to produce leakage current etc., in order that the copper

ion which separated might move in an organic EL device.

[0012] Then, without starting un-arranging, such as condensation by hydrogen bond, even if it is made in view of the above-mentioned trouble and dopes in an organic layer, even if it uses for a hole transportation layer ingredient, as compared with a copper phthalocyanine, the permeability in a light region is good, and this invention aims at offering the organic EL device with which high brightness and efficient luminescence are obtained.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention of claim 1 is characterized by containing the compound in which the organic layer which becomes inter-electrode [ of a pair at least with transparent one side ] from an organic compound is shown with said chemical formula (\*\* 1) in the organic EL device by which the laminating was carried out in said organic layer.

[0014] Invention of claim 2 is characterized by allotting the electronic transportation layer which consists of an organic compound between the cathode of the electrodes of said pair, and the luminous layer of said organic layer in the organic EL device of claim 1.

[0015]

[Embodiment of the Invention] <u>Drawing 1</u> is drawing showing the structure of the organic EL device by this invention.

[0016] As shown in <u>drawing 1</u>, ITO as an anode plate (anode) 3 is formed on the substrates 2, such as glass with which an organic EL device 1 has insulation and translucency. The organic layer 4 is formed on the anode plate 3.

[0017] The organic layer 4 consists of 4d of electronic transportation layers formed on luminous layer 4c formed on hole transportation layer 4b formed on hole impregnation layer 4a formed on an anode plate 3, and hole impregnation layer 4a, and hole transportation layer 4b, and luminous layer 4c.

[0018] Hole impregnation layer 4a consists of CuPc (copper phthalocyanine) shown with the structure expression of said chemical formula (\*\* 5), or a compound shown by the above-ization 1, and is formed on an anode plate 3.

[0019] Independently R1 -R22 of the above-izing 1, respectively In addition, a hydrogen atom, a halogen atom, The alkyl group which is not permuted [ a hydroxyl group, a sulfhydryl group, a cyano group, the amino group, a nitro group, a permutation, or ], The alkylthio group which is not permuted [ the alkoxy group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The heterocycle radical which is not permuted [ the aryl thio radical which is not permuted / the aryloxy group which is not permuted / the aryl group which is not permuted / N which is not permuted / N-monoalkylamino radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, N-dialkylamino radical, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ] is shown. However, it may join together by the substituents which adjoined further, and the heterocycle which is not permuted [ the aromatic series ring which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ] may be formed.

[0020] Hole transportation layer 4b consists of alpha-NPD (N, N'-screw-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl benzidine) shown with the structure expression of the following chemical formula (\*\* 6), and is formed on hole impregnation layer 4a.

[0021]

[Formula 6]

[0022] Luminous layer 4c consists of DPVBi of the host ingredient shown with the structure expression of the following chemical formula (\*\* 7), and is formed on electron hole transportation layer 4b. DPVBi has the peak of photoluminescence before and after 450nm. Moreover, the compound shown by the above-ization 1 is added by said DPVBi when using as a dopant.

[0023]

[0024] Alq3 which shows 4d of electronic transportation layers with the structure expression of said chemical formula (\*\* 3) from -- it becomes and membranes are formed on luminous layer 4c.

[0025] On the organic layer 4 (4d of electronic transportation layers), LiF as an electron injection layer 5 is formed. On the electron injection layer 5, aluminum which consists of a metal thin film as cathode (cathode) 6 is formed.

[0026]

[Example] (Example 1) On the substrate 2 which consists of glass, pattern formation (pattern width of face of 2mm) of the ITO is carried out to the shape of a stripe, and an anode plate 3 is formed, and wet washing of this substrate 2 with ITO is carried out with an acetone etc., and it dries. Then, the substrate 2 with ITO is set in vacuum evaporationo equipment, and the inside of a chamber is made into the vacuum of 10-5torr. Then, a mask is minded on the anode plate 3 of the substrate 2 with ITO, and it is 2 10mm. CuPc as hole impregnation layer 4a is vapor-deposited by 20nm thickness on a square. Furthermore, alpha-NPD as hole transportation layer 4b is vapor-deposited by 60nm thickness on CuPc. And vapor codeposition of the compound and DPVBi which consist of a structure expression shown with the following chemical formula (\*\* 8) on alpha-NPD is carried out.

[0027]

[Formula 8]

[0028] At this time, a compound (\*\* 8) is made into 0.5-mol% to DPVBi. And the whole thickness set to luminous layer 4c which consists of 40nm. Furthermore, it is Alq3 as 4d of electronic transportation layers on luminous layer 4c. It vapor-deposits by 20nm thickness. Then, LiF as an electron injection layer 5 is vapor-deposited by 0.5nm thickness through a mask in the shape of a stripe (pattern width of face of 2mm), and aluminum as cathode 6 is vapor-deposited by 120nm of thickness on LiF.

[0029] In the above-mentioned example, the compound (\*\* 8) added by DPVBi is the following, and is made and compounded.

[0030] Indanthrene (Tokyo formation make) is put into a flask with dimethyl sulfoxide (DMSO), and the stirring dissolution is carried out. Then, sodium methoxide (NaOMe) is added to this solution, and it stirs for 30

minutes at a room temperature. Next, a benzyl chloride is added to this mixed solution, and mixed stirring is carried out at 80 degrees C for 1 hour. A solution is thrown in in iced water after reaction termination. A resultant is extracted with toluene out of this water solution. Furthermore, by the evaporator, it removes, the vacuum drying of the toluene is carried out, and a solid is obtained. This solid is remelted with toluene, a silica gel column chromatography dissociates and refines, and the target compound (\*\* 8) is obtained. [0031] Thus, the photoluminescence of the compound (\*\* 8) obtained is shown in drawing 2. In this drawing 2, a continuous line shows an excitation spectrum and the broken line shows the fluorescence spectrum. Moreover, a Fourier transform infrared spectrophotometer (IR), nuclear-magnetic-resonance spectroscopy (1 H-NMR), and mass analysis performed identification of the above-mentioned compound (\*\* 8). Consequently, the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 8) was 587.

[0032] And when the direct current voltage of minus was impressed to the anode plate 3 side of the component completed as mentioned above at the plus and cathode 6 side, EL spectrum which has a peak in 510nm was obtained from this component. Moreover, the drive life has also been improved.

[0033] (Example 2) On the substrate 2 which consists of glass, pattern formation (pattern width of face of 2mm) of the ITO is carried out to the shape of a stripe, and an anode plate 3 is formed, and wet washing of this substrate 2 with ITO is carried out with an acetone etc., and it dries. Then, the substrate 2 with ITO is set in vacuum evaporationo equipment, and the inside of a chamber is made into the vacuum of 10-5torr. Then, a mask is minded on the anode plate 3 of the substrate 2 with ITO, and it is 2 10mm. CuPc as hole impregnation layer 4a is vapor-deposited by 20nm thickness on a square. Furthermore, alpha-NPD as hole transportation layer 4b is vapor-deposited by 60nm thickness on CuPc. And vapor codeposition of the compound and DPVBi which consist of a structure expression shown with the following chemical formula (\*\* 9) on alpha-NPD is carried out.

[0034]

[0035] At this time, a compound (\*\* 9) is made into 0.5-mol% to DPVBi. And the whole thickness set to luminous layer 4c which consists of 40nm. Furthermore, it is Alq3 as 4d of electronic transportation layers on luminous layer 4c. It vapor-deposits by 20nm thickness. Then, LiF as an electron injection layer 5 is vapor-deposited by 0.5nm thickness through a mask in the shape of a stripe (pattern width of face of 2mm), and aluminum as cathode 6 is vapor-deposited by 120nm of thickness on LiF.

[0036] In the above-mentioned example, the compound (\*\* 9) added by DPVBi is the following, and is made and compounded.

[0037] Indanthrene (Tokyo formation make) is put into a flask with dimethyl sulfoxide (DMSO), and the stirring dissolution is carried out. Then, sodium methoxide (NaOMe) is added to this solution, and it stirs for 30 minutes at a room temperature. Next, 1-(chloro methyl) naphthalene is added to this mixed solution, and mixed stirring is carried out at 80 degrees C for 1 hour. A solution is thrown in in iced water after reaction termination. A resultant is extracted with toluene out of this water solution. Furthermore, by the evaporator, it removes, the vacuum drying of the toluene is carried out, and a solid is obtained. This solid is remelted with toluene, a silica gel column chromatography dissociates and refines, and the target compound (\*\* 9) is obtained. [0038] Moreover, a Fourier transform infrared spectrophotometer (IR), nuclear-magnetic-resonance spectroscopy (1 H-NMR), and mass analysis performed identification of the above-mentioned compound (\*\* 9). Consequently, the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 9) was 702. [0039] And when the direct current voltage of minus was impressed to the anode plate 3 side of the component

completed as mentioned above at the plus and cathode 6 side, EL spectrum which has a peak in 510nm was obtained from this component. Moreover, the drive life has also been improved.

[0040] (Example 3) On the substrate 2 which consists of glass, pattern formation (pattern width of face of 2mm) of the ITO is carried out to the shape of a stripe, and an anode plate 3 is formed, and wet washing of this substrate 2 with ITO is carried out with an acetone etc., and it dries. Then, the substrate 2 with ITO is set in vacuum evaporationo equipment, and the inside of a chamber is made into the vacuum of 10-5torr. Then, a mask is minded on the anode plate 3 of the substrate 2 with ITO, and it is 2 10mm. Said compound (\*\* 8) as hole impregnation layer 4a is vapor-deposited by 20nm thickness on a square. Furthermore, alpha-NPD as hole transportation layer 4b is vapor-deposited by 60nm thickness on the layer of a compound (\*\* 8). And it is Alq3 as electronic [ a luminous layer-cum-] transportation layers 4c and 4d on alpha-NPD. It vapor-deposits by 50nm thickness. Then, LiF as an electron injection layer 5 is vapor-deposited by 0.5nm thickness through a mask in the shape of a stripe (pattern width of face of 2mm), and aluminum as cathode 6 is vapor-deposited by 120nm of thickness on LiF.

[0041] And when the direct current voltage of minus was impressed to the anode plate 3 side of the component completed as mentioned above at the plus and cathode 6 side, EL spectrum which has a peak in 520nm was obtained from this component.

[0042] By the way, although the above-mentioned example explained the case where a compound (\*\* 8 or \*\* 9) is doped as a luminescent material, and the case where a compound (\*\* 8) was used as a hole impregnation layer to DPVBi of a host ingredient, the following compound (\*\* 10 --izing 27) in which the concrete structure of said chemical formula (\*\* 1) is shown can be doped into a host ingredient, or can also be used as a hole impregnation layer.

[0043]

[Formula 10]

[0044] In compounding the above-mentioned compound (\*\* 10), 2 and 11-dimethyl indanthrene are put into a flask with dimethyl sulfoxide (DMSO), and it carries out the stirring dissolution. Then, sodium methoxide (NaOMe) is added to this solution, and it stirs for 30 minutes at a room temperature. Next, chlorination benzine is added to this mixed solution, and mixed stirring is carried out at 80 degrees C for 1 hour. A solution is thrown in inced water after reaction termination. A resultant is extracted with toluene out of this water solution. Furthermore, by the evaporator, it removes, the vacuum drying of the toluene is carried out, and a solid is obtained. This solid is remelted with toluene, a silica gel column chromatography dissociates and refines, and the target compound (\*\* 10) is obtained.

[0045] Moreover, a Fourier transform infrared spectrophotometer (IR), nuclear-magnetic-resonance spectroscopy (1 H-NMR), and mass analysis performed identification of the above-mentioned compound (\*\* 10). Consequently, the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 10) was 630. [0046]

[Formula 11]

[0047] The above-mentioned compound (\*\* 11) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 8), and the same synthetic approach instead of 2 and 11-dimethyl indanthrene as a start raw material except using 2 and 11-diffuoro indanthrene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 11) was 638. [0048]

[Formula 12]

[0049] The above-mentioned compound (\*\* 12) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) naphthalene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 12) was 702. [0050]

[Formula 13]

[0051] The above-mentioned compound (\*\* 13) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 1-(chloro methyl) biphenyl. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 13) was 754.

[0052]

[Formula 14]

[0053] The above-mentioned compound (\*\* 14) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) biphenyl. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 14) was 754. [0054]

[0055] The above-mentioned compound (\*\* 15) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 9-(chloro methyl) anthracene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 15) was 802. [0056]

[0057] The above-mentioned compound (\*\* 16) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 9-(chloro methyl) phenanthrene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 16) was 802. [0058]

[Formula 17]

[0059] The above-mentioned compound (\*\* 17) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using a 2-(chloro methyl)-9-dimethyl fluorene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 17) was 834.

[0060]

[Formula 18]

[0061] The above-mentioned compound (\*\* 18) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using a 2-(chloro methyl) dibenzo thiophene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 18) was 814.

[0062]

[Formula 19]

[0063] The above-mentioned compound (\*\* 19) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using a 3-(chloro methyl)-9-ethyl carbazole. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 19) was 836.

[0064]

[Formula 20]

[0065] The above-mentioned compound (\*\* 20) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) dibenzofuran. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 20) was 782. [0066]

[0067] The above-mentioned compound (\*\* 21) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using the 2-(chloro methyl)-1-phenyl benzimidazole. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 21) was 834.

[8800]

[Formula 22]

[0069] The above-mentioned compound (\*\* 22) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) benzoxazole. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 22) was 684.

[0070]

[Formula 23]

[0071] The above-mentioned compound (\*\* 23) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) benzothiazole. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 23) was 716. [0072]

[Formula 24]

[0073] The above-mentioned compound (\*\* 24) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) anthraquinone. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 24) was 862. [0074]

[Formula 25]

[0075] The above-mentioned compound (\*\* 25) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 2-(chloro methyl) thiophene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 25) was 614. [0076]

[Formula 26]

[0077] The above-mentioned compound (\*\* 26) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 1-(chloro methyl) pyrene. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 26) was 850. [0078]

[Formula 27]

[0079] The above-mentioned compound (\*\* 27) is obtained by the synthetic approach of a compound (\*\* 9), and the same synthetic approach instead of 1-(chloro methyl) naphthalene as a start raw material except using 3-(chloro methyl)-2(3H)-benzothiazole. And the molecular weight of the above-mentioned compound (\*\* 27) was 748.

[0080] Thus, since there is no condensation by hydrogen bond like conventional Quinacridone when it uses as a dopant added by the host ingredient according to the organic EL device using the organic compound of the compound (\*\* 8 --izing 27) in which the concrete structure of said chemical formula (\*\* 1) is shown, an improvement of a component life is expectable.

[0081] Moreover, since the above-mentioned compound (\*\* 8 --izing 27) has the high quantum yield of fluorescence, high brightness and production of an organic EL device which is efficient and maintains the luminescence engine performance with a good passage at a long period of time are possible for it.

[0082] Furthermore, if the above-mentioned compound (\*\* 8 --izing 27) is used as a hole transportation layer ingredient, since the permeability in a light region is good as compared with a copper phthalocyanine, the ejection effectiveness of EL luminescence improves. moreover, metal -- since it is free, the leakage current of an organic EL device is lost.

[0083] [Effect of the Invention] Due to the above explanation, according to the organic EL device of this invention, the condensation by hydrogen bond cannot take place easily so that clearly, and an improvement of a life can be aimed at compared with the former. moreover -- since the permeability in a light region is good in comparison with a copper phthalocyanine -- the ejection effectiveness of EL luminescence -- improving -- moreover, metal --

- since it is free, the leakage current of an organic EL device is lost.

[Translation done.]